

섬유제품 함유 PCP 분석 및 근원 규명

최은경, 박경수, 조영달, 정진갑*

한국생산기술연구원 섬유환경분석실, *계명대학교 화학과, 대구

Analysis of PCP in Textile Products and Elucidation of its Source in Textile-Producing Chains

Eun Kyung Choe, Kyung Soo Park, Young Dal Cho, Chinkap Chung*

Textile Ecology Laboratory, Korea Institute of Industrial Technology, ChonAn, Korea

*Department of Chemistry, Keimyung University, DaeGu, Korea

1. 서론

PCP(pentachlorophenol)는 독일 법규 혹은 에코라벨 부여기준 시 고려되는 항목으로서, 인체에 유해한 물질로 규정되어 섬유제품 내에 0.5 ppm 이상 존재해서는 안 되며 특히, 유아복은 0.05 ppm 이하로 검출되어야 한다. 유럽 수출시 PCP의 검출로 인해 수출 장벽이 되었던 한 원단 제품의 경우를 보면, 외국 시험기관에서 positive 혹은 negative의 판정만을 알려주므로, 원단을 생산한 염색공장이나 원단을 구매하여 수출한 바이어 모두 해결책을 찾기에 애로사항이 있는 경우가 적지 않게 발생하고 있다.

PCP 분석은 주로 유도체를 만들어서 전자포획검출기 또는 질량분석기가 장착된 가스크로마토그래피로 분석하는게 일반적이며 최근, HPLC, 모세관 전기이동법에 의한 방법들도 보고되고 있다. 본 연구에서는 유도체화 과정 없이 고상추출과정을 통한 전처리 방법으로 마련된 시료를 전자포획검출기가 장착되어 있는 가스크로마토그래피를 사용하여 분석하는 방법(GC-ECD)과 질량분석기가 장착된 가스크로마토그래피(GC-MASS) 방법을 확립하는데 있어 검토해야 할 사항들을 점검하였으며, 이 방법으로 PCP 분석을 체계적으로 수행하여 그 근원을 규명해 보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약

PCP(pentachlorophenol)과 TeCP(Tetrachlorophenol)은 Aldrich에서 구입하여 정제 없이 사용하였고, methanol, ethylacetate, methylene chloride, hexane은 MERCK의 HPLC급을 사용하였다. PCP 와 TeCP 표준물질로 각각 100 ppm(mg/L)이 되게 혼합 표준용액을 제조하였다.

2.2. 추출

Dionix 사의 Accelerated Solvent Extractor ASE 200을 사용하여 methanol로 추출하였다.

2.3. 전처리

Water사의 vacuum manifolds를 사용하였으며 SPE column은 MERCK의 Lichrolut EN column을 사용하였다.

2.4. 측정 기기

Agilent사의 6890N GC/ECD를 사용하였다. HP-1 capillary column(30m ×0.25mm ID, 0.25 μm), carrier gas로는 N2(99.999%)를 30 ml/min로 흘려주었고 injection mode는 splitless로 하였다. 주입구와 검출기의 온도는 각각 320℃ 그리고 280 ℃로 하였다. 오븐의 조건은 80 ℃에서 1분

간 유지하고, 30 °C/min의 속도로 190 °C까지 승온 시킨 후, 1분간 유지하고 다시 6°C/min의 속도로 280 °C까지 승온시키고, 곧바로 20 °C/min의 속도로 300 °C까지 승온시켜 5분간 유지한다.

2.5 분석 조건 확립을 위한 시료 준비

PCP와 TeCP 혼합 표준용액 1, 5, 10 ppm(mg/L)을 각각 섬유에 spiking하여 분석해야 할 최종 용액의 농도가 0.2, 1, 2 ppm(mg/L)이 되도록 시료를 각 농도에 따라 3개씩을 준비하였다. 용매에 따른 PCP의 감도를 확인하기 위하여 SPE column에서 마지막 용리액을 Methanol, Ethylacetate, Methylene chloride: Hexane=85:15로 하여 시료를 준비하였다.

2.6 원단

외국 시험기관에서 PCP가 검출된 원단과 이와 같은 제품군에 속하는 다른 색상의 원단 등을 제공받아 분석하였다. 그리고, 검정 원단에서만 PCP가 검출되었기 때문에 사용되는 4종의 검정 염료 그리고 그 외 공정에 쓰인 약제 2종 대상으로 PCP를 분석하였다. 생지, 정련지, 염색 후 수세를 하지 않은 원단, 염색후 수세를 거친 원단 등을 제공받아 분석하였다.

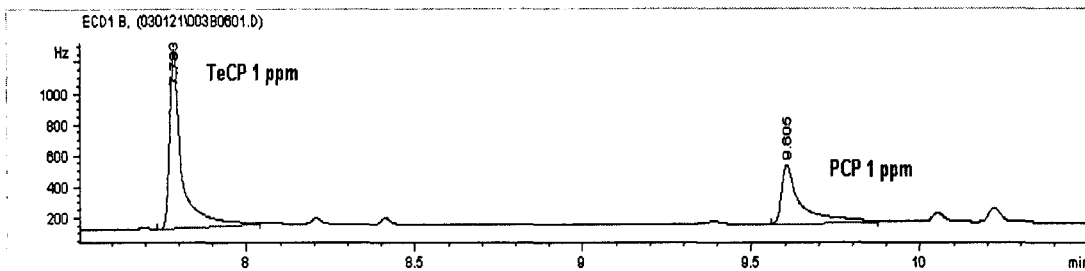
3. 결과

PCP는 염료나 약제에서는 검출되지 않았으며, 염색되지 않은 생지에서 검출되어, 정상적으로 예측이 되는 바처럼, 방부제로 호제에 들어간 PCP가 염색 후에도 잔존함을 알 수 있었다. 전처리 과정의 용매 선정 및 전처리 과정 후의 PCP recovery율도 측정하였고, GC-Mass 및 GC-ECD의 검출 한계도 비교하였다.

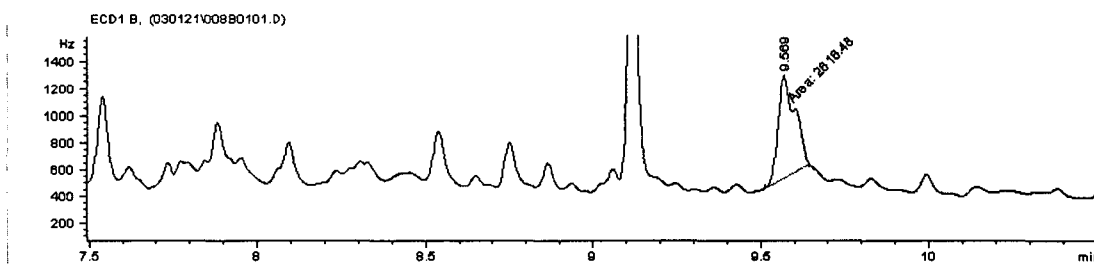
Table 1. Analyses of PCP and TeCP in Woven Fabrics and Dyes/Chemicals used in Process

Group	Samples		PCP	TeCP	Total
			(ppm)		
#1	Fabrics	White-dyed (tested as negative)*	None	None	None
		Black-dyed (tested as positive)*	0.330	0.240	0.570
		Camel-dyed (tested as negative)*	0.045	None	0.045
	Dyes	Black Dye A	None	None	None
		Black Dye B	None	None	None
		Black Dye C	None	None	None
		Black Dye D	None	None	None
#2	Fabrics	Grey fabric	0.010	None	0.010
		Scoured fabric	0.019	None	0.019
		Black-dyed fabric	0.025	None	0.025
		Dyed and washed fabric	None	None	None
	Chemicals	Chemical A	None	None	None
		Chemical B	None	None	None

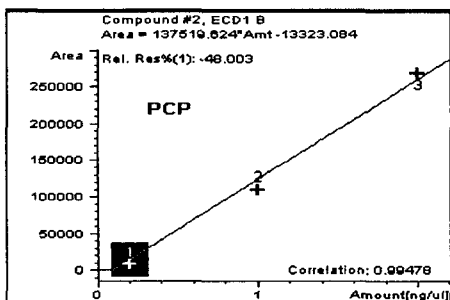
* : tested by a testing institute in Hong Kong



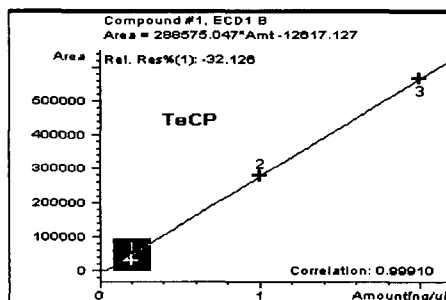
(a) Gas Chromatogram of PCP & TeCP Standard Solution (1 ppm)



(b) Enhanced Chromatogram of Black-dyed Fabric



(c) Calibration curve for PCP

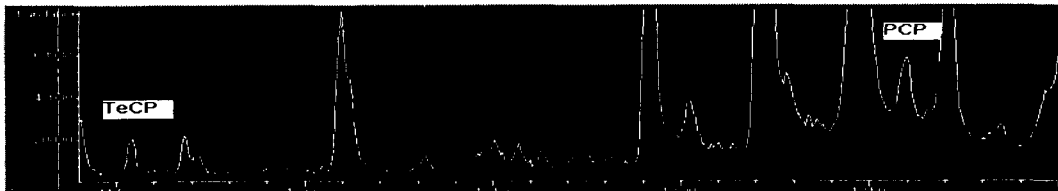


(d) Calibration curve for TeCP

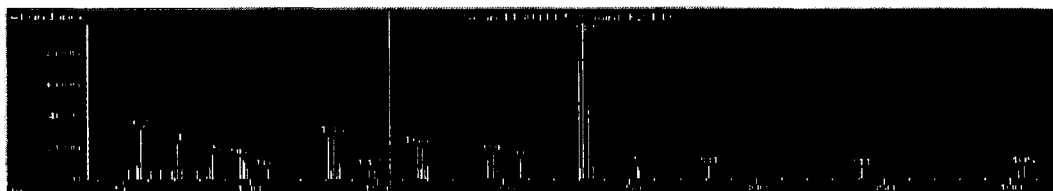
Figure 1. GC-ECD Measurements of PCP and TeCP in Textiles.



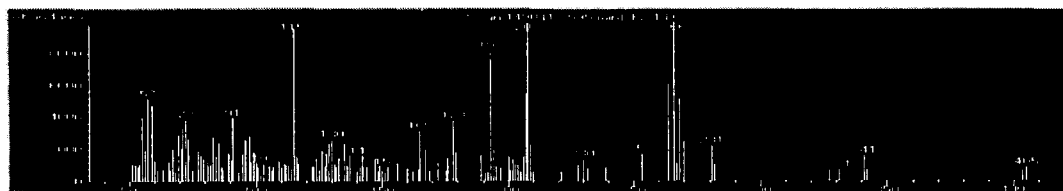
(a) Enhanced Chromatogram of PCP & TeCP Standard Solution (5 ppm).



(b) Enhanced Chromatogram of Black-dyed Fabric.



(c) Mass Spectrum of the TeCP Peak detected in Black-dyed Fabric and its Library Match for confirmation of TeCP.



(d) Mass Spectrum of the PCP Peak detected in Black-dyed Fabric and its Library Match for confirmation of PCP.

Figure 2. GC-Mass Measurements of PCP and TeCP in Textiles.